

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-120956

(43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

C09B 67/22

C09D 11/02

(21)Application number : 08-326626

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 06.12.1996

(72)Inventor : KUBOTA KAZUhide
TAKEMOTO KIYOHiko

(30)Priority

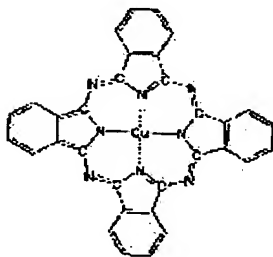
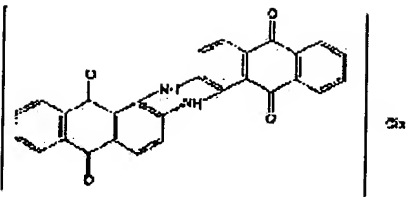
Priority number : 07320859 Priority date : 08.12.1995 Priority country : JP

08231791

02.09.1996

JP

(54) INK SET FOR INK JET RECORDING AND INK-JET RECORDING



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cyanic ink composition for ink-jet recording, having light resistance and water resistance, capable of actualizing an excellent image,

I especially an image excellent in hue, containing a specific pigment.

SOLUTION: This ink composition contains a pigment of formula I ((x) is 0-3), a pigment of formula II or its mixture.

For example, C.I. pigment blue-60 (x=0), C.I. pigment blue-22 (x=1), etc., may be cited as the pigment of formula I.

II For example, C.I. pigment blue-15:3 may be cited as the pigment of formula II. The content ratio of the pigment of

formula I and the of formula II is preferably 1:2 to 1:5. The operation composition comprises ≤ 6 wt.% or water, 1.5-6wt.% of a monohydric alcohol as a low-boiling organic solvent, 2-20wt.% of a high-boiling organic solvent such as ethylene glycol. Preferably, the composition contains a thermoplastic resin in a resin emulsion form so as to make the resin component amount to 1-25wt.% of the composition.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120956

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	P I	
C 0 9 D 11/00	P S Z	C 0 9 D 11/00	P S Z
C 0 9 B 67/22		C 0 9 B 67/22	D
C 0 9 D 11/02	P T F	C 0 9 D 11/02	P T F

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平8-326826	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)12月6日	(72) 発明者	堀 田 和 英 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-320859	(72) 発明者	竹 本 清 彦 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)12月8日	(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平8-231791		
(32) 優先日	平8(1996)9月2日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インクセットおよびインクジェット記録方法

(57) 【要約】

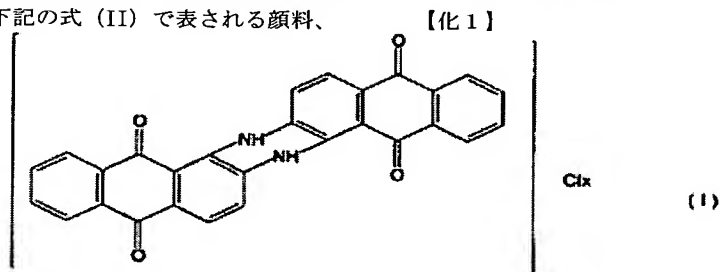
【課題】 耐光性および耐水性に加え、良好な画像、とりわけ良好な色相の画像を実現できるインクジェット記録用シアンインク、さらにマゼンタインク、イエローインクと組み合わせられたインクセットの提供。

【解決手段】 シアンインクとしてC. I. ピグメントブルー60、22、64、または21と、C. I. ピグメントブルー15:3とを組み合わせることで、良好な画像が形成できる。また、このシアンインク組成物と、C. I. ピグメントイエロー109およびC. I. ピグメントイエロー110を含んでなるイエローインク並びにC. I. ピグメントレッド122またはC. I. ピグメントレッド209を含んでなるマゼンタインクと組み合わせられたインクセットは良好な画像を実現する。

【特許請求の範囲】

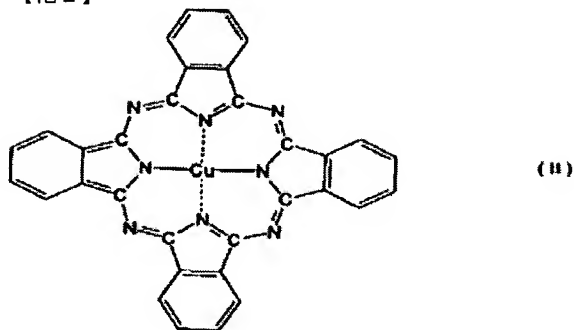
【請求項 1】着色剤として下記の式 (I) で表される顔料の少なくとも一つ、下記の式 (II) で表される顔料、

またはその混合物を含んでなる、インクジェット記録用シアンインク組成物。



(式中、x は 0 ~ 3 の整数を表す。)

【化 2】



【請求項 2】前記式 (I) で表される顔料が、C. I. ピグメントブルー 60、22、64、または 21 である、請求項 1 記載のインクジェット記録用シアンインク

組成物。

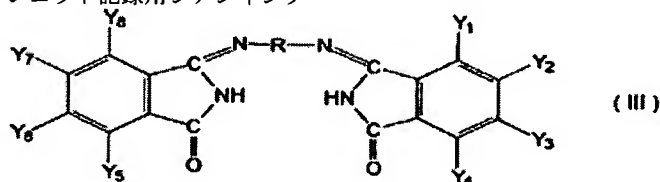
【請求項 3】前記式 (II) で表される顔料が C. I. ピグメントブルー 15 : 3 である、請求項 1 または 2 記載のインクジェット記録用シアンインク組成物。

【請求項 4】前記式 (I) で表される顔料と、前記式 (II) で表される顔料との重量比が 1 : 2 ~ 1 : 10 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のシアンインク組成物。

【請求項 5】樹脂エマルジョンを更に含んでなる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のシアンインク組成物。

【請求項 6】着色剤として下記の式 (III) で表される顔料、または C. I. ピグメントイエロー 74、138、150、もしくは 180 を含んでなる、インクジェット記録用イエローインク組成物。

【化 3】



(式中、Y₁ ~ Y₈ は独立して塩素原子または水素原子を表し、R は o-フェニレンまたは 2, 6-キシルルを表す。)

【請求項 7】前記式 (III) で表される顔料として、C. I. ピグメントイエロー 109 および C. I. ピグメントイエロー 110 を含んでなる、請求項 6 記載のイエローインク組成物。

【請求項 8】C. I. ピグメントイエロー 109 : C. I. ピグメントイエロー 110 が重量比で 60 : 40 ~ 99 : 1 である、請求項 7 記載のイエローインク組成物。

【請求項 9】樹脂エマルジョンを更に含んでなる、請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載のイエローインク組成物。

【請求項 10】シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、およびイエローインク組成物からなるインクジェ

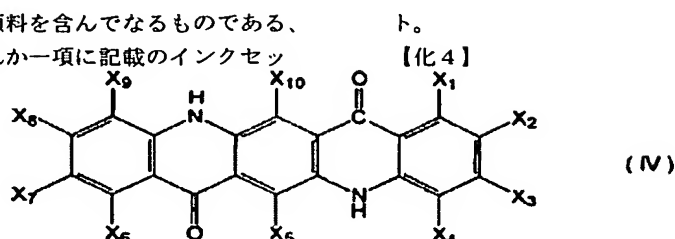
ット記録用インクセットであって、シアンインク組成物が請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のシアンインク組成物である、インクセット。

【請求項 11】シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、およびイエローインク組成物からなるインクジェット記録用インクセットであって、イエローインク組成物が請求項 6 ~ 9 のいずれか一項に記載のイエローインク組成物である、インクセット。

【請求項 12】シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、およびイエローインク組成物からなるインクジェット記録用インクセットであって、シアンインク組成物が請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のシアンインク組成物である、かつイエローインク組成物が請求項 6 ~ 9 のいずれか一項に記載のイエローインク組成物である、インクセット。

【請求項 13】マゼンタインク組成物が着色剤として下

記の式 (IV) で表される顔料を含んでなるものである、
請求項 10～12 のいずれか一項に記載のインクセッ



(式中、 $X_1 \sim X_{10}$ は独立して水素原子、塩素原子、またはメチル基を表す。)

【請求項 14】マゼンタインク組成物が、前記式 (IV) で表される顔料として、C. I. ピグメントレッド 122 または C. I. ピグメントレッド 209 を含んでなるものである、請求項 13 記載のインクセット。

【請求項 15】前記シアン組成物が、C. I. ピグメントブルー 60 または C. I. ピグメントブルー 15:3 を含んでなる、請求項 14 に記載のインクセット。

【請求項 16】前記マゼンタインク組成物が樹脂エマルジョンを更に含んでなるものである、請求項 13～15 のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項 17】マゼンダインク組成物およびイエローインク組成物中の前記マゼンダ顔料および前記イエロー顔料のそれぞれの濃度が、シアンインク組成物中の前記シアン顔料の濃度よりも大きいものである、請求項 10～16 のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項 18】前記全てのインク組成物中の顔料濃度が 6 重量%以下であり、かつシアンインク組成物中の顔料の濃度 (重量%) と、マゼンタインク組成物中の顔料の濃度 (重量%) と、そしてイエローインク組成物中の顔料の濃度 (重量%) との比が 1:1～2:1～3 である、請求項 17 記載のインクセット。

【請求項 19】記録媒体に、反応剤を含んでなる反応液と、インク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であって、
前記インク組成物として、請求項 1～5 に記載のシアンインク組成物を用い、
前記反応剤が前記顔料の分散および/または溶解状態を破壊し、凝集させ得るものである、インクジェット記録方法。

【請求項 20】記録媒体に、反応剤を含んでなる反応液と、インク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であって、
前記インク組成物として、請求項 6～9 に記載のイエローインク組成物を用い、
前記反応剤が前記顔料の分散および/または溶解状態を破壊し、凝集させ得るものである、インクジェット記録方法。

【請求項 21】記録媒体に、反応剤を含んでなる反応液と、インク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であって、

前記インク組成物として、請求項 10～18 のいずれか一項に記載のインクセットのインク組成物を用い、
前記反応剤が前記顔料の分散および/または溶解状態を破壊し、凝集させ得るものである、インクジェット記録方法。

【請求項 22】記録媒体上にインク組成物の液滴を吐出して画像を記録する工程が、反応液を記録媒体に付着させる工程の後に行われる、請求項 19～21 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 23】記録媒体上にインク組成物の液滴を吐出して画像を記録する工程が、反応液を記録媒体に付着させる工程の前に行われる、請求項 19～21 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 24】前記反応剤が多価金属塩および/またはポリアルルアミンである、請求項 19～23 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 25】多価金属塩が硝酸塩またはカルボン酸塩である、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】請求項 19～25 のいずれか一項に記載の方法によって印字された、記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

発明の分野

本発明はインクジェット記録方法に用いられるシアンインク組成物、イエローインク組成物、およびそれを含んでなるインクセット、さらには記録媒体に反応液とインク組成物とを付着させて印字を行うインクジェット記録方法に関する。

【0002】背景技術

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位な画像を高速で印刷可能であるという特徴を有する。インクジェット記録に使用されるインク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分および目詰まり防止等の目的でグリセリン等の湿潤剤を含有したものが一般的である。インクジェット記録用インク組成物に用いられる着色剤としては、色剤の彩度の高さ、利用できる色剤の種類の豊富さ、水への溶解性などの理由から水溶性染料が数多く使用されている。

【0003】しかし、一方で染料は耐光性および耐水性

等の諸特性に劣ることがあり、染料インク組成物により印字された印刷物は、耐光性および耐水性に劣ることになる。耐水性については、インク吸収層を有するインクジェット専用記録紙によって改善されているが、普通紙については未だ十分とは言えない。

【0004】顔料は、染料に比べて耐光性および耐水性に優れており、近年、耐光性および耐水性を改善する目的でインクジェット記録用インク組成物の着色剤として利用が検討されている。ここで、顔料は一般に水には不溶であるため、顔料を水系インク組成物に利用する場合には、顔料を分散剤と呼ばれる樹脂などと共に混合し、水に安定分散させた後にインク組成物として調製する必要がある。

【0005】顔料が水系に安定に分散するためには、顔料の種類、粒径、用いる樹脂の種類、および分散手段等を検討する必要がある、これまで多くの分散方法およびインクジェット記録用インクが提案されている。例えば、特開平3-252467号公報では水、スチレン-マレイン酸共重合体、ε-カプロラクタム、および顔料からなるインク組成物が提案されており、また特開平3-79680号公報では水性媒体、スチレン-マレイン酸共重合体、および銅フタロシアニン顔料を含有するインク組成物が提案されている。

【0006】このように、インクジェット記録用インクにおける顔料の検討はブラックインクのみならずカラーインクにもおよんでいる。

【0007】一方、インクジェット記録方法としては、近年、多価金属塩溶液を記録媒体に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料材を含むインク組成物を適用する方法が提案されている。（例えば、特開平5-202328号公報等）。この方法においては、多価金属イオンと染料から不溶性複合体が形成され、この複合体の存在により、耐水性があり、かつカラーブリードがない高品位の画像を得ることができるとされている。

【0008】また、少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤および塩を含有するカラーインクと、この塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組み合わせる使用することにより、画像濃度が高くかつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるという提案もなされている（特開平6-106735号公報）。すなわち塩を含有した第一液とインク組成物との二液を印字することで、良好な画像が得られ

るとするインクジェット記録方法が提案されている。

【0009】インクジェット記録用インクの着色剤として顔料の利用を考えた場合、顔料は染料に比べ耐光性および耐水性に優れている反面、利用できる色剤の種類が染料に比べ少ない。実際にインクジェット記録用インクとして利用する場合には、耐光性および耐水性以外に色相についても十分検討する必要がある。しかし、これまでに提案された着色剤に顔料を使用したインクジェット記録用インクは耐光性、耐水性、保存安定性等の諸特性については検討されているものの、インク組成物の色相およびインクジェット記録方法によるインク組成物の色相変化に関する検討が十分なされているとは言えない。

【0010】
【発明の概要】本発明者等は、今般、カラーインクジェット記録方法において、特定の顔料を含んだシアンインク組成物およびイエローインク組成物が良好な画像を実現できるとの知見を得た。さらに、これらシアンインク組成物またはイエローインク組成物と、他のカラーインク組成物と組み合わせることで、良好な画像が得られるとの知見を得た。また、反応液とインク組成物とを付着させて印字を行ういわゆる二液を用いたインクジェット記録方法において、これらインク組成物を用いることで良好な画像が得られるとの知見を得た。本発明はこれら知見に基づくものである。

【0011】従って、本発明は、耐光性および耐水性に加え、良好な画像、とりわけ良好な色相の画像を実現できるインクジェット記録用シアンインク組成物およびイエローインク組成物の提供をその目的としている。

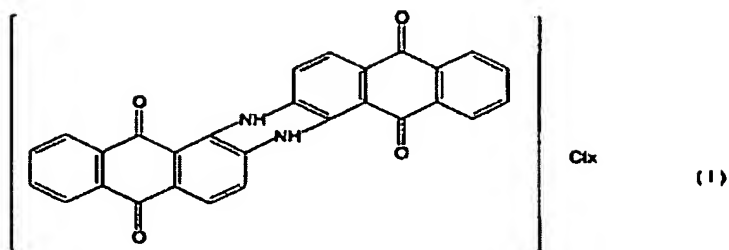
【0012】また本発明は、耐光性および耐水性に加え、良好な画像、とりわけ良好な色相の画像を実現できるインクジェット記録用インクセットの提供をその目的としている。

【0013】更に本発明は、耐光性および耐水性に加え、良好な画像、とりわけ良好な色相の画像を実現できる二液を用いたインクジェット記録方法の提供をその目的としている。

【0014】そして本発明によるシアンインク組成物は、着色剤として下記の式（I）で表される顔料の少なくとも一つと、下記の式（II）で表される顔料とを含んでなるものである。

【0015】

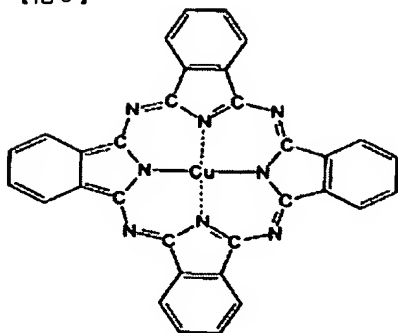
【化5】



(式中、xは0～3の整数を表す。)

【0016】

【化6】

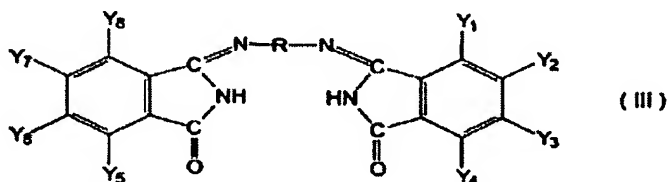


10 また、本発明によるイエローインク組成物は、着色剤として下記の式 (III) で表される顔料、またはC. I. ピグメントイエロー74、138、150もしくは180を含んでなるものである。

【0017】

15 【化7】

20



(式中、Y₁～Y₈は独立して塩素原子または水素原子を表し、Rはo-フェニレンまたは2, 6-キシリルを表す。)

また本発明によるインクセットは、シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、およびイエローインク組成物からなるインクジェット記録用インクセットであって、シアンインク組成物が本発明による上記シアンインク組成物であるものである。

【0018】また本発明による別のインクセットは、シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、およびイエローインク組成物からなるインクジェット記録用インクセットであって、イエローインク組成物が本発明による上記イエローインク組成物であるものである。

【0019】更に本発明による別のインクセットは、シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、およびイエローインク組成物からなるインクジェット記録用インクセットであって、シアンインク組成物が本発明による上記シアンインク組成物であるものであり、かつイエローインク組成物が本発明による上記イエローインク組成物であるものである。

【0020】更に本発明によるインクジェット記録方法

30 は、記録媒体に、反応剤を含んでなる反応液と、インク組成物とを付着させて、印字を行う工程を含むものであり、前記インク組成物として、本発明による上記シアンインク組成物または本発明による上記インクセットのインク組成物を用い、前記反応剤が前記顔料の分散および/または溶解状態を破壊し、凝集させ得るものである。

【0021】

【発明の具体的説明】

シアンインク組成物

本発明によるシアンインク組成物は、着色剤として前記式 (I) で表される顔料の少なくとも一つ、前記式 (I) で表される顔料、またはその混合物を含んでなる。

【0022】前記式 (I) で表される顔料の具体例としては、C. I. ピグメントブルー60 (x=0)、C. I. ピグメントブルー22 (x=1)、C. I. ピグメントブルー64 (x=2)、またはC. I. ピグメントブルー21 (x=3) が挙げられる。

【0023】さらに、前記式 (II) で表される顔料の具体例としては、C. I. ピグメントブルー15:3が挙げられる。

50 【0024】上記顔料を組み合わせ用いた本発明によ

るシアンインク組成物によれば、耐光性および耐水性に加え、良好な色相を有する画像を実現することができる。さらに、本発明によるシアンインク組成物は、前記式 (II) で表される顔料、特に C. I. ピグメントブルー 15 : 3 のみを着色剤とされたインク組成物を印字した際に観察される色むらが、前記式 (I) で表される顔料、特に C. I. ピグメントブルー 60、22、64、または 21 と組み合わせられることで解消できることは意外であり、また本発明による利点でもある。

【0025】本発明によるシアンインク組成物における、前記式 (I) で表される顔料と、前記式 (II) で表される顔料と存在比は、その重量比で 1 : 2 ~ 1 : 10 程度の範囲が好ましく、より好ましくは 1 : 2 ~ 1 : 8 程度の範囲であり、最も好ましくは 1 : 2 ~ 1 : 5 程度の範囲である。

【0026】本発明によるシアンインク組成物は、上記顔料とともに、少なくとも水を含んでなる。顔料のシアンインク組成物への添加量は耐光性および耐水性に加え、良好な色相を有する画像を実現できる範囲で適宜決定されてよいが、例えば 6 重量%以下が好ましい。

【0027】本発明において、上記顔料は、分散剤または界面活性剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインク組成物に添加されるのが好ましい。好ましい分散剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を使用することができる。

【0028】本発明の好ましい態様によれば、シアンインク組成物は有機溶媒を含んでなるのが好ましい。この有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インク組成物の乾燥時間を短くする効果がある。

【0029】また、本発明の好ましい態様によれば、本発明に使用するインク組成物は、さらに高沸点有機溶媒を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエー

テル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

【0030】低沸点有機溶剤の添加量はインク組成物の 0. 5 ~ 10 重量%が好ましく、より好ましくは 1. 5 ~ 6 重量%の範囲である。また、高沸点有機溶媒の添加量は、インク組成物の 0. 5 ~ 40 重量%が好ましく、より好ましくは 2 ~ 20 重量%の範囲である。

【0031】本発明の好ましい態様によれば、本発明によるシアンインク組成物は、界面活性剤を含むことができる。好ましい界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、非イオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）があげられ、これらを単独または二種以上を混合して用いることができる。また、アセチレングリコール（オレフィン Y、ならびにサーフィノール 82、104、440、465、および 485（いずれも Air Products and Chemicals Inc. 製））を用いることも可能である。

【0032】本発明の好ましい態様によれば、本発明によるシアンインク組成物は樹脂エマルジョンを含んでなるのが好ましい。ここで、樹脂エマルジョンとは、連続相が水であり、分散相が次のような樹脂成分であるエマルジョンを意味する。分散相の樹脂成分としては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、などがあげられる。

【0033】本発明の好ましい態様によれば、この樹脂は親水性部分と疎水性部分とを併せ持つ重合体であるのが好ましい。また、これらの樹脂成分の粒子径はエマルジョンを形成する限り特に限定されないが、150 nm 程度以下が好ましく、より好ましくは 5 ~ 100 nm 程度である。

【0034】これらの樹脂エマルジョンは、樹脂モノマーを、場合によって界面活性剤とともに水中で分散重合することによって得ることができる。例えば、アクリル系樹脂またはスチレン-アクリル系樹脂のエマルジョンは、(メタ)アクリル酸エステル、または(メタ)アクリル酸エステルおよびスチレンを、界面活性剤とともに

水中で分散重合させることによって得ることができる。樹脂成分と界面活性剤との混合の割合は、通常 10 : 1 ~ 5 : 1 程度とするのが好ましい。界面活性剤の使用量が前記範囲にあることでより良好なインク組成物の耐水性、浸透性が得られる。界面活性剤は特に限定されないが、好ましい例としては上記した界面活性剤が挙げられる。

【0035】また、分散相成分としての樹脂と水との割合は、樹脂 100 重量部に対して水 60 ~ 400 重量部、好ましくは 100 ~ 200 の範囲が適当である。

【0036】このような樹脂エマルジョンとして、公知の樹脂エマルジョンを用いることも可能であり、例えば特公昭 62-1426 号、特開平 3-56573 号、特開平 3-79678 号、特開平 3-160068 号、特開平 4-18462 号などに記載の樹脂エマルジョンをそのまま用いることができる。

【0037】また、市販の樹脂エマルジョンを使用することも可能であり、例えばマイクロジェル E-1002、E-5002（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ペイント株式会社製）、ボンコート 4001（アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製）ボンコート 5454（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製）、SAE-1014（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ゼオン株式会社製）、サイピノール SK-200（アクリル系樹脂エマルジョン、サイデン化学株式会社製）、などがあげられる。

【0038】本発明によるシアンインク組成物は、樹脂エマルジョンを、その樹脂成分がインク組成物の 0.1 ~ 40 重量% となるよう含有するのが好ましく、より好ましくは 1 ~ 25 重量% の範囲である。樹脂エマルジョンは着色成分の浸透を抑制し、記録媒体への定着を促進する効果を有する。また、樹脂エマルジョンの種類によっては記録媒体上でインク像表面に皮膜を形成し、印字物の耐擦性を向上させることができる。

【0039】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は樹脂エマルジョン形態の熱可塑性樹脂を含んでなるのが好ましい。ここで、熱可塑性樹脂とは、軟化温度が 50℃ ~ 250℃、好ましくは 60℃ ~ 200℃、のものである。ここで、軟化温度という語は、熱可塑性樹脂のガラス転移点、融点、粘性率が 10^{11} ~ 10^{12} ポアズになる温度、流動点、樹脂エマルジョンの形態にある場合その最低造膜温度 (MFT) のうち最も低い温度を意味するものとする。本発明による方法の加熱工程では、記録媒体を熱可塑性樹脂の軟化温度以上の温度で加熱する。

【0040】また、これらの樹脂は、軟化または熔融温度以上に加熱され冷却された際に強固な耐水性、耐擦性のある膜を形成するものが好ましい。

【0041】水不溶性の熱可塑性樹脂の具体例として

は、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリメタアクリル酸エステル、ポリエチルアクリル酸、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、クロロブレン共重合体、フッ素樹脂、フッ化ビニリデン、ポリオレフィン樹脂、セルロース、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタアクリル酸共重合体、ポリスチレン、スチレン-アクリルアミド共重合体、ポリイソブチルアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリアミド、ロジン系樹脂、ポリエチレン、ポリカーボネート、塩化ビニリデン樹脂、セルロース系樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-アクリル共重合体、塩化ビニル樹脂、ポリウレタン、ロジンエステル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0042】低分子量の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレンワックス、モンタンワックス、アルコールワックス、合成酸化ワックス、 α -オレフィン-無水マレイン酸共重合体、カルナバワックス等の動植物系ワックス、ラノリン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

【0043】本発明の好ましい態様によれば、本発明によるシアンインク組成物は糖を含有してもよい。糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシシール、ソルビット、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。

【0044】また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{H-OCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す）で表される）、酸化する糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。

【0045】これら糖類の含有量は、インク組成物の 0.1 ~ 40 重量%、好ましくは 0.5 ~ 30 重量% の範囲が適当である。その他、必要に応じて、pH 調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加しても良い。

【0046】イエローインク組成物

本発明によるイエローインク組成物は、着色剤として前記式 (IV) で表される顔料、または C. 1. ピグメントイエロー 74、138、150、もしくは 180 を含んでなるものである。

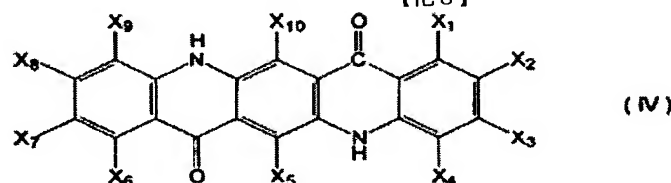
【0047】本発明の好ましい態様によれば、前記式

(IV) で表される顔料として、C. I-ピグメントイエロー 109 (式中、 $Y_1 \sim Y_8$ が塩素原子を表し、R が 2, 6-キシリルを表す) および C. I-ピグメントイエロー 110 (式中、 $Y_1 \sim Y_8$ が塩素原子を表し、R が α -フェニレンを表す) を含んでなるイエローインク組成物が好ましいものとして挙げられる。本発明のさらに好ましい態様によれば、C. I-ピグメントイエロー 109 と、C. I-ピグメントイエロー 110 との存在比が、重量比で 60 : 40 ~ 99 : 1 の範囲にあるのが好ましい。この二つの染料を用いることで、良好な色相および色濃度を実現することができる。

【0048】本発明によるイエローインク組成物は、上記顔料とともに、少なくとも水を含んでなる。顔料のインク組成物への添加量は耐光性および耐水性に加え、良好な色相を有する画像を実現できる範囲で適宜決定されてよいが、例えば 6 重量% 以下が好ましい。

【0049】本発明によるイエローインク組成物は、上記したシアンインク組成物と同様に、上記顔料を分散剤または界面活性剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインク組成物に添加されるのが好ましい。好ましい分散剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を使用することができる。

【0050】また、本発明によるイエローインク組成物は、シアンインク組成物と同様に、有機溶媒、界面活性剤、樹脂エマルジョン、糖、pH 調整剤、防腐剤、防かび剤等を含んでなるのが好ましい。これらの具体例およびその添加量は、シアンインク組成物の場合と同様であってよい。



(式中、 $X_1 \sim X_{10}$ は独立して、水素原子、塩素原子、またはメチル基を表す。)

前記式 (IV) で表される顔料の具体例としては、C. I. ピグメントレッド 122 (式中、 X_2 および X_7 がメチル基であり、他の $X_1, X_2 \sim X_6, X_8 \sim X_{10}$ が水素原子である) または C. I. ピグメントレッド 209 (式中、 X_3 および X_8 が塩素原子であり、他の $X_1, X_2, X_4 \sim X_7, X_9 \sim X_{10}$ が水素原子である) が挙げられる。

【0057】上記マゼンタインク組成物を用いたインクセットによれば、良好なカラー画像を実現することができる。

【0058】本発明の好ましい態様によれば、C. I. ピグメントレッド 122 または 209 を含んでなるマゼンタインク組成物と、式 (I) で表される顔料として C. I. ピグメントブルー 15 : 3 を含んでなるシアン

【0051】インクセット

本発明によるインクセットは、基本的にシアンインク組成物、マゼンタインク組成物、およびイエローインク組成物を含んでなり、シアンインク組成物が、上記した本発明によるシアンインク組成物であるものである。

【0052】本発明の別の態様によれば、本発明によるインクセットは、基本的にシアンインク組成物、マゼンタインク組成物、およびイエローインク組成物を含んでなり、イエローインク組成物が、上記した本発明によるイエローインク組成物であるものである。また、本発明によるインクセットは、基本的にシアンインク組成物、マゼンタインク組成物、およびイエローインク組成物を含んでなり、シアンインク組成物が上記した本発明によるシアンインク組成物であるものであり、かつイエローインク組成物が上記した本発明によるイエローインク組成物であるものである。

【0053】本発明によるインクセットによれば、耐光性および耐水性に加え、良好な色相を有する画像を実現することができる。

【0054】本発明によるインクセットにおいて、マゼンタインク組成物は、シアンインク組成物およびイエローインク組成物の前記した良好な特性を損なわないものである限りは特に限定されないが、次のような顔料を着色剤として含有してなるものが好ましい。

【0055】すなわち、マゼンタインク組成物として、着色剤が下記の式 (IV) で表される顔料であるものが好ましい。

【0056】

【化 8】

インク組成物とを組み合わせ、インクセットされるのが好ましい。

【0059】本発明の好ましい態様によれば、マゼンタインク組成物およびイエローインク組成物中の前記マゼンタインク顔料および前記イエロー顔料のそれぞれの濃度が、シアンインク組成物中の前記シアン顔料の濃度よりも大きいものであるのが好ましい。より好ましくは、全てのインク組成物中の顔料濃度が 6 重量% 以下であり、かつシアンインク組成物中の顔料の濃度 (重量%) と、マゼンタインク組成物中の顔料の濃度 (重量%) と、そしてイエローインク組成物中の顔料の濃度 (重量%) との比が 1 : 1 ~ 2 : 1 ~ 3 であるインク組成物を用いることが好ましい。この態様によれば、より改善された色相を有する画像を実現することができる。

【0060】本発明によるインクセットを構成する上記

マゼンタインク組成物は、上記顔料とともに、少なくとも水を含んでなる。顔料のインク組成物への添加量は耐光性および耐水性に加え、良好な色相を有する画像を実現できる範囲で適宜決定されてよいが、例えば6重量%以下が好ましい。

【0061】本発明によるインクセットを構成する、上記マゼンタインク組成物は、シアンインク組成物と同様に、上記顔料を分散剤または界面活性剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインク組成物に添加されるのが好ましい。好ましい分散剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を使用することができる。

【0062】また、本発明によるインクセットを構成する、上記マゼンタインク組成物は、シアンインク組成物と同様に、有機溶媒、界面活性剤、樹脂エマルジョン、糖、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を含んでなるのが好ましい。これらの具体例およびその添加量は、シアンインク組成物の場合と同様であってよい。

【0063】二液を用いたインクジェット記録方法

本発明によるシアンインク組成物およびインクセットは、インクジェット記録方法によって画像を形成されてもよいが、いわゆる二液を用いたインクジェット記録方法と組み合わせられることで、より良好な画像を形成することができる。具体的には、普通紙においても良好な発色性を示す。また、単独で形成された画像の場合と比較して、二液を用いたインクジェット記録方法と組み合わせられることで、印字画像の耐光性の向上を図ることができる。

【0064】本発明によるインクジェット記録方法は、反応剤を含んでなる反応液と、上記シアンインク組成物またはインクセットのインク組成物とを記録媒体に付着させる工程を含んでなる。ここで、反応剤とは、前記顔料の分散および/または溶解状態を破壊し、凝集させ得るものである。

【0065】本発明によるインクジェット記録方法のような二液を用いた記録方法にあつては、反応液とインク組成物とが接触することで良好な印字が実現できる。すなわち、反応液とインク組成物とが接触すると、反応液中の反応剤がインク組成物中の顔料その他の成分の分散状態を破壊し、それを凝集させる。この凝集物が記録媒体上に付着し、色濃度の高い、にじみ、ムラの少ない印字を実現するものと考えられる。さらに、カラー画像においては、異なる色の境界領域での不均一な色混じり、すなわちカラーブリードを有効に防止できるとの利点も有する。

【0066】よって、本発明にあつても反応液とインク組成物とを接触させる。その際、記録媒体上にインク組成物の液滴を吐出して画像を記録する工程は、反応液を記録媒体に付着させる工程の前であつても後であつてもよいが、後であるのが好ましい。

【0067】反応液の記録媒体への付着は、インク組成物を付着させる場所にのみ選択的に反応液を付着させるという方法と、紙面全体に反応液を付着させる方法のいずれの態様であつてもよい。前者が反応液の消費量を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、反応液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ反応液およびインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和されるが、紙面全体に大量の反応液を付着させることとなり、乾燥の際、紙がカールしやすい。従つて、いずれの方法を採用するかは、インク組成物と反応液との組み合わせを考慮して決定されてよい。前者の方法を採用する場合、反応液の付着は、インクジェット記録方法によることが可能である。本発明において用いられる反応液は、上記したようなインク組成物中の着色剤などの分散状態を破壊し、着色剤成分などを凝集させる性質を有する反応剤を含有してなる。

【0068】本発明において用いられる反応液の例は、反応剤として多価金属塩、ポリアミン、ポリアミン誘導体、などを含んでなるものである。

【0069】反応剤が多価金属塩である場合、その好ましい例としては、二価以上の多価金属イオンとこれら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶性塩が挙げられる。多価金属イオンの具体例としては、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} などの二価金属イオン、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} などの三価金属イオンがあげられる。陰イオンとしては、 Cl^{-} 、 NO_3^{-} 、 I^{-} 、 Br^{-} 、 ClO_3^{-} および $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$ などがあげられる。

【0070】とりわけ、 Ca^{2+} または Mg^{2+} より構成される金属塩は、反応液のpH、得られる印刷物の品質という二つの観点から、好適な結果を与える。

【0071】これら多価金属塩の反応液中における濃度は印字品質、目詰まり防止の効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、好ましくは0.1～40重量%程度であり、より好ましくは5～25重量%程度である。

【0072】本発明の好ましい態様においては、反応液に含まれる多価金属塩は、二価以上の多価金属イオンと、これら多価金属イオンに結合する硝酸イオンまたはカルボン酸イオンとから構成され、水に可溶性のものである。

【0073】ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸または炭素数7～11の炭素環式モノカルボン酸から誘導されるものである。炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸の好ましい例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサン酸などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。

【0074】このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子は水酸基で置換されていてもよく、その

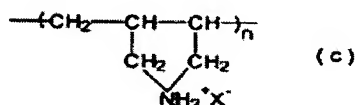
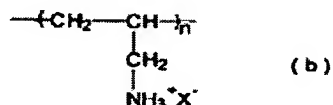
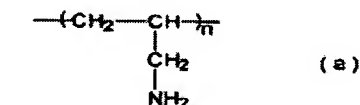
ようなカルボン酸の好ましい例としては、乳酸が挙げられる。

【0075】さらに、炭素数6～10の炭素環式モノカルボン酸の好ましい例としては、安息香酸、ナフトエ酸等が挙げられ、より好ましくは安息香酸である。

【0076】反応剤として好ましく用いられるポリアリルアミン及びポリアリルアミン誘導体は水に可溶で、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子である。例えば、下記の式(a)、式(b)、および式(c)が挙げられる。

【0077】

【化9】



(式中、X⁻は塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硝酸イオン、磷酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオン等を表す)

これら以外にもアリルアミンとジアリルアミンが共重合したポリマーやジアリルメチルアンモニウムクロライドと二酸化硫黄との共重合体を使用することもできる。

【0078】これらポリアリルアミン及びポリアリルアミン誘導体の含有量は、反応液の0.5～10重量%であることが好ましい。

【0079】本発明の好ましい態様によれば、反応液は高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでいてもよい。高沸点有機溶媒は、反応液の乾燥を防ぐことによりヘッドの目詰まりを防止する。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、前記ポリオールとも一部重なるが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ

メチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

【0080】高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、好ましくは0.5～40重量%程度であり、より好ましくは2～20重量%程度である。

【0081】本発明の好ましい態様によれば、反応液は低沸点有機溶剤を含んでいてもよい。低沸点有機溶剤の好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インク組成物の乾燥時間を短くする効果がある。

低沸点有機溶剤の添加量は0.5～10重量%が好ましく、より好ましくは1.5～6重量%の範囲である。

【0082】本発明の好ましい態様によれば、反応液は浸透剤を含んでいてもよい。浸透剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の各種界面活性剤、メタノール、エタノール、iso-プロピルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルなどがあげられる。

【0083】本発明によるインクジェット記録方法を実施するインクジェット記録装置について以下、図面を用いて説明する。

【0084】図1のインクジェット記録装置は、インクおよび反応液をタンクに収納し、インクおよび反応液がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド1とインクタンク2とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク2は内部が区切られてなり、インク、場合によって複数のカラーインクの部屋と、反応液の部屋とが設けられてなる。

【0085】記録ヘッド1は、キャリッジ4に沿って、モータ5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド1と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。このキャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行う。吸引されたイ

ンクはチューブ 12 を介して廃インクタンク 13 に溜め置かれる。

【0086】記録ヘッド 1 のノズル面の拡大図を図 2 に示す。1 b で示される部分が反応液のノズル面であって、反応液が吐出されるノズル 21 が縦方向に設けられてなる。一方、1 c で示される部分がインクのノズル面であって、ノズル 22、23、24、25 からはそれぞれイエローインク、マゼンタインク、シアンインク、そしてブラックインクが吐出される。

【0087】さらにこの図 2 に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図 3 を用いて説明する。記録ヘッド 1 は矢印 A 方向に移動する。その移動の間に、ノズル面 1 b より反応液が吐出され、記録媒体 7 上に帯状の反応液付着領域 31 を形成する。次に記録媒体 7 が紙送り方向矢印 B に所定量移送される。その間記録ヘッド 1 は図中で矢印 A と逆方向に移動し、記録媒体 7 の左端の位置に戻る。そして、既に反応液が付着している反応液付着領域にインクを印字し、印字領域 32 を形成する。

【0088】また、図 4 に記載のように記録ヘッド 1 において、ノズルを全て横方向に並べて構成することも可能である。図中で、41 a および 41 b は反応液の吐出ノズルであり、ノズル 42、43、44、45 からはそれぞれイエローインク、マゼンタインク、シアンインク、そしてブラックインクが吐出される。このような態様の記録ヘッドにおいては、記録ヘッド 1 がキャリッジ上を往復する往路、復路いずれにおいても印字が可能である点で、図 2 に示される記録ヘッドを用いた場合よりも速い速度での印字が期待できる。

【0089】さらに反応液とインクの表面張力を好ましくは前記のように調節することにより、これらの付着順序にかかわらず、高品質の印字がより一定して得られる。この場合反応液の吐出ノズルを 1 つとすることもで

き（例えば図中で 41 b のノズルを省くことができる）、さらなるヘッドの小型化と印字の高速化が達成できる。

【0090】さらに、インクジェット記録装置には、インクの補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行われるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

【0091】このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図 5 に示す。図中で図 1 の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図 5 の態様において、記録ヘッド 1 a および 1 b は、インクタンク 2 a および 2 b と一体化されてなる。記録ヘッド 1 a または 1 b をそれぞれインクおよび反応液を吐出するものとする。印字方法は基本的に図 1 の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド 1 a とインクタンク 2 a および記録ヘッド 1 a およびインクタンク 2 b は、キャリッジ 4 上をともに移動する。

【0092】さらに、印字がなされた記録媒体を加熱するヒータが設けられてなる、インクジェット記録装置の好ましい例を図 6 に示す。図 6 は、ヒータ 14 を設けた点以外は図 1 に示したものと同様なものである。このヒータ 14 は、記録媒体に接触してそれを加熱するものであっても、赤外線などを照射または熱風を吹き付けるなど記録媒体に接触せずに加熱するものであってもよい。

【0093】

【実施例】本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0094】以下の組成の反応液およびインク組成物を調製した。

【0095】

反応液

硝酸マグネシウム・六水和物	25重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5重量%
グリセリン	20重量%
イオン交換水	残量

【0096】実施例 1

顔料

シアンインク：C. I ピグメントブルー 15：3	1重量%
C. I ピグメントブルー 60	0.5重量%
マゼンタインク：C. I ピグメントレッド 122	2重量%
イエローインク：C. I ピグメントイエロー 109	2.4重量%
C. I ピグメントイエロー 110	1.8重量%

液媒体

スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量 7000、樹脂成分 38%；分散剤)	1.5重量%
グランドール PP-1000	7重量%
(大日本インキ(株)製、	

スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分 45%)	
マルチトール	7 重量%
グリセリン	10 重量%
2-ピロリドン	2 重量%
イオン交換水	残量

【0097】実施例 2

顔料	
シアンインク：C. I ピグメントブルー 15 : 3	2.5 重量%
C. I ピグメントブルー 60	0.25 重量%
マゼンタインク：C. I ピグメントレッド 209	3 重量%
イエローインク：C. I ピグメントイエロー 137	1.5 重量%
C. I ピグメントイエロー 173	2.5 重量%
液媒体	
スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量 7000、樹脂成分 38% ; 分散剤)	1.5 重量%
ボンコート 5454	5 重量%
(大日本インキ (株) 製、 スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分 45%)	
スクロース	10 重量%
グリセリン	10 重量%
2-ピロリドン	2 重量%
イオン交換水	残量

【0098】実施例 3

顔料	
シアンインク：C. I ピグメントブルー 15 : 3	2 重量%
マゼンタインク：C. I ピグメントレッド 122	2 重量%
イエローインク：C. I ピグメントイエロー 109	2.4 重量%
C. I ピグメントイエロー 110	1.6 重量%
液媒体	
スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量 7000、樹脂成分 38% ; 分散剤)	1.5 重量%
グランドール PP-1000	7 重量%
(大日本インキ (株) 製、 スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分 45%)	
マルチトール	7 重量%
グリセリン	10 重量%
2-ピロリドン	2 重量%
イオン交換水	残量

【0099】実施例 4

顔料	
シアンインク：C. I ピグメントブルー 15 : 3	2 重量%
マゼンタインク：C. I ピグメントレッド 122	4 重量%
イエローインク：C. I ピグメントイエロー 109	5.94 重量%
C. I ピグメントイエロー 110	0.06 重量%
液媒体	
スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量 7000、樹脂成分 38% ; 分散剤)	1.5 重量%
ボンコート 5454	5 重量%
(大日本インキ (株) 製、 スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分 45%)	

スクロース	10重量%
グリセリン	10重量%
2-ピロリドン	2重量%
イオン交換水	残量
【0100】実施例5	
05	
顔料	
シアンインク：C. I. ピグメントブルー15：3	2重量%
マゼンタインク：C. I. ピグメントレッド122	3重量%
イエローインク：C. I. ピグメントイエロー138	3重量%
液媒体	
スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量7000、樹脂成分38%；分散剤)	1.5重量%
ボンコート 5454	5重量%
(大日本インキ(株)製、 スチレン-アクリル共重合体、樹脂成分45%)	
スクロース	10重量%
グリセリン	10重量%
2-ピロリドン	2重量%
イオン交換水	残量
【0101】実施例6	
20	
顔料	
シアンインク：C. I. ピグメントブルー15：3	1.5重量%
C. I. ピグメントブルー60	0.5重量%
マゼンタインク：C. I. ピグメントレッド209	3重量%
イエローインク：C. I. ピグメントイエロー150	4重量%
液媒体	
スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量7000、樹脂成分38%；分散剤)	1.5重量%
グランドールPP-1000	5重量%
(大日本インキ(株)製、 スチレン-アクリル共重合体、樹脂成分45%)	
スクロース	10重量%
グリセリン	10重量%
2-ピロリドン	2重量%
イオン交換水	残量
【0102】実施例7	
顔料	
シアンインク：C. I. ピグメントブルー15：3	2重量%
マゼンタインク：C. I. ピグメントレッド122	4重量%
イエローインク：C. I. ピグメントイエロー180	4重量%
液媒体	
スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量7000、樹脂成分38%；分散剤)	1.5重量%
グランドールPP-1000	5重量%
(大日本インキ(株)製、 スチレン-アクリル共重合体、樹脂成分45%)	
マルチトール	7重量%
グリセリン	10重量%
2-ピロリドン	2重量%
イオン交換水	残量

【0103】実施例8

顔料	
シアンインク：C. I. ピグメントブルー15：3	1.5重量%
C. I. ピグメントブルー60	0.5重量%
マゼンタインク：C. I. ピグメントレッド209	4重量%
イエローインク：C. I. ピグメントイエロー74	3重量%
液媒体	
スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量7000、樹脂成分38%；分散剤)	1.5重量%
ボンコート5454	5重量%
(大日本インキ(株)製、 スチレン-アクリル共重合体、樹脂成分45%)	
スクロース	5重量%
グリセリン	15重量%
2-ピロリドン	2重量%
イオン交換水	残量

【0104】比較例1

顔料	
シアンインク：C. I. ピグメントブルー18	2重量%
マゼンタインク：C. I. ピグメントレッド67	3重量%
イエローインク：C. I. ピグメントイエロー13	2重量%
液媒体	
スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量7000、樹脂成分38%；分散剤)	1.5重量%
ボンコート5454	5重量%
(大日本インキ(株)製、スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、 樹脂成分45%)	
マルチトール	7重量%
グリセリン	10重量%
2-ピロリドン	2重量%
イオン交換水	残量

【0105】評価1：コンボジットブラック

実施例1～2および比較例1のインクセットを用いて、コンボジットブラックの色相評価を行った。インクジェットプリンターMJ-700V2C（セイコーエプソン株式会社製）を用いて、実施例1～2および比較例1記載のイエロー、マゼンタ、シアンインクを1：1：1のインク量で印字することで得られるコンボジットブラックのベタ印字をインクジェット専用紙（MJ-700V2C用専用紙）上に形成した。ベタ印字画像の a^*b^* 測定を行った。色相評価はベタ印字画像をMacbeth CE-7000分光光度計（Macbeth製）を用い、CIEで規定されている色差表示法の $L^*a^*b^*$ 測定を行った。コンボジットブラックの評価は測定した a^*b^* 値を a^*b^* 座標に表示し、以下に示す式により求められる $a^*=0$ 、 $b^*=0$ （無彩色）からの距離の絶対値により評価した。

$$\Delta a^*b^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

評価基準は以下の通りとした。

評価した普通紙において鮮明な発色でかつOD値が0.9以上：○

$$\Delta a^*b^* \leq 10 - \text{良好 (○)}$$

$$\Delta a^*b^* > 10 - \text{不良 (×)}$$

【0106】評価2：普通紙の発色性

35 インクジェットプリンターMJ-700V2Cを用いて以下に示す記録紙に反応液を100% dutyで印字し、その後インクにより印字を行った。また、比較のため、反応液を印字しない記録紙にインクを印字した。これらの印字物の発色性について以下の基準で評価した。

40 評価紙

- Xerox P（ゼロックス(株)製）
- Ricopy 6200（リコー(株)製）
- Xerox 4024 3R 721（ゼロックス(株)製）
- 45 ■Neenah Bond（キンバリークラーク社製）
- Xerox R（ゼロックス(株)製）
- やまゆり（本州製紙(株)製）

得られた印字のOD値をMacbeth濃度計（Macbeth社製）を用いて測定した。その結果を次の通り評価した。

評価紙中1紙以上でくすんだ発色であるが、OD値は0.9以上：△

評価紙中1紙以上でくすんだ発色でかつOD値が0.9未満：×

【0107】評価3：耐光性

実施例1～2および比較例1記載のインクを、インクジェットMJ-700V2Cを用い、反応液を事前に塗布したインクジェット専用紙（セイコーエプソン（株）製インクジェット専用紙）に、イエロー、マゼンタ、シアンのベタ（100% duty）印字画像（3cm×3cm）を形成した。得られた印字画像について、キセノンフェードメーターを用い400時間の光に曝した。色相

の色を、Macbeth CE-7000分光光度計（Macbeth製）で測定し、CIEで規定されている色差表示法のL* a* b* 表色系の座標を求めた。測定したL* a* b* 値から印字画像の初期の色と耐光性評価後の色との色差を求め、インクの耐光性を色相変化により以下の基準で評価した。また、比較のため、反応液を塗布しない上記と同様のインクジェット専用紙に同様のベタ印字画像を形成し、この画像についても同様にして耐光性を評価した。なお色差は次式で定義される。

$$\text{色差} : \Delta E^*ab = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

判定基準は以下の通りとした。

イエロー、マゼンタ、シアンインクすべて $\Delta E^*ab \leq 5$ —優良（◎）

イエロー、マゼンタ、シアンインクすべて $5 < \Delta E^*ab \leq 10$ —良好（○）

3色の内1色以上 $\Delta E^*ab > 10$ —不良（×）

【0108】以上の評価結果は、次の表に記載の通りであった。

【表1】

	評価1	評価2		評価3	
		反応液あり	反応液なし	反応液あり	反応液なし
実施例1	○	○	△	◎	○
実施例2	○	○	△	◎	○
実施例3	○	○	△	◎	○
実施例4	○	○	△	◎	○
実施例5	○	○	△	◎	○
実施例6	○	○	△	◎	○
実施例7	○	○	△	◎	○
実施例8	○	○	△	◎	○
比較例1	×	○	×	×	×

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるインクジェット記録方法の実施に好ましく用いられるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物および反応液はインクチューブによって記録ヘッドに供給される。

【図2】記録ヘッドのノズル面の拡大図であって、1bが反応液のノズル面であり、1cがインク組成物のノズル面である。

【図3】図2の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を説明する図である。図中で、31は反応液付着領域であり、32は反応液が付着された上にインク組成物が印字された印字領域である。

【図4】本発明によるインクジェット記録方法の実施に好ましく用いられる記録ヘッドの別の態様を示す図であって、吐出ノズルが全て横方向に並べて構成されたものである。

【図5】本発明によるインクジェット記録方法の実施に好ましく用いられるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。

【図6】本発明によるインクジェット記録方法の実施に好ましく用いられるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては印字後の記録媒体を加熱するヒータを備えてなる。

【符号の説明】

1 記録ヘッド

2 インクタンク

3 インクチューブ

14 ヒータ

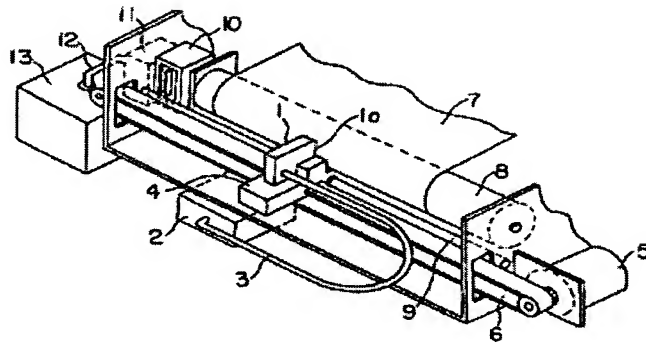
21 反応液吐出ノズル

22、23、24、25 インク組成物吐出ノズル

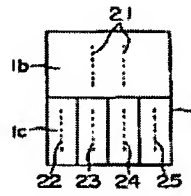
31 反応液付着領域

32 印字領域

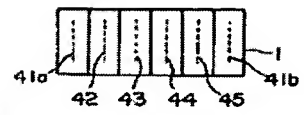
【図1】



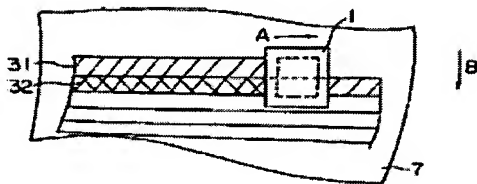
【図2】



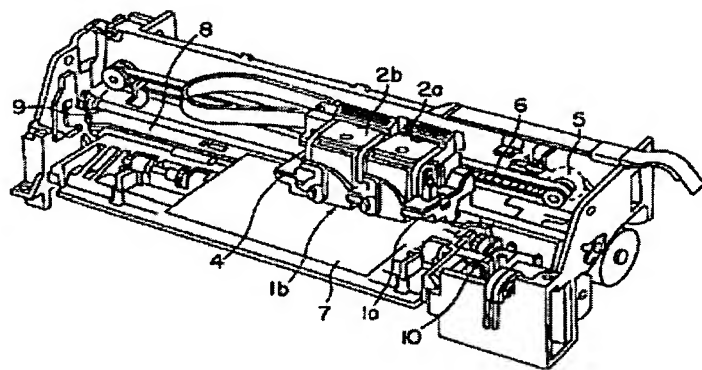
【図4】



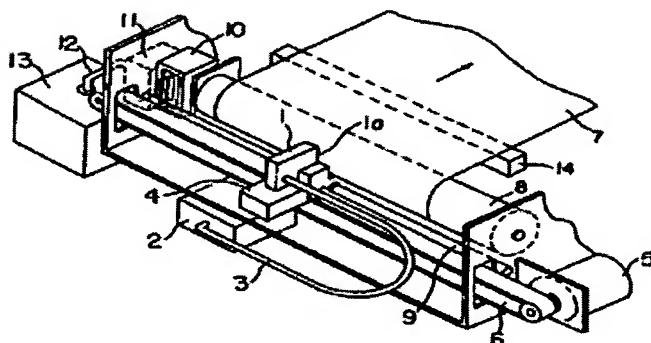
【図3】



【図5】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成 8 年 1 2 月 1 3 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 1

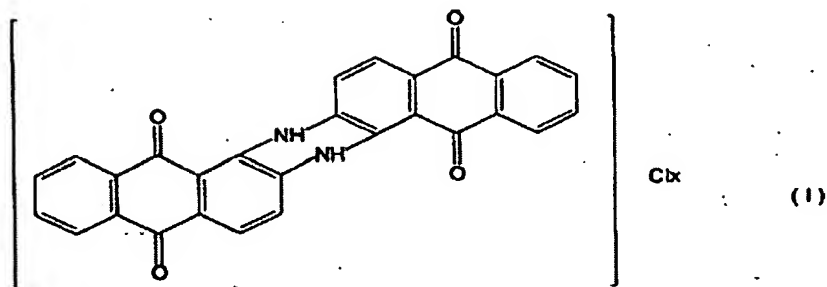
【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 1】着色剤として下記の式 (I) で表される顔料の少なくとも一つ、および/または下記の式 (I I) で表される顔料を含んでなる、インクジェット記録用シ

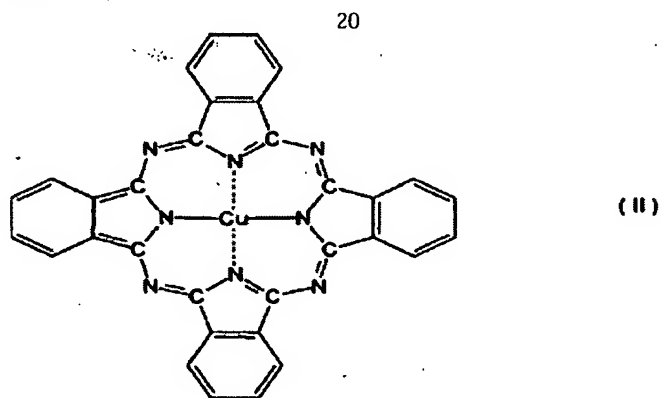
05 アンインク組成物。

【化 1】



(式中、x は 0 ~ 3 の整数を表す。)

【化 2】



【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】そして本発明によるシアンインク組成物は、着色剤として下記の式 (I) で表される顔料の少なくとも一つ、および/または下記の式 (I I) で表される顔料を含んでなるものである。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

35 【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】

【発明の具体的説明】

40 シアンインク組成物

本発明によるシアンインク組成物は、着色剤として前記式 (I) で表される顔料の少なくとも一つ、および/または前記式 (I I) で表される顔料を含んでなる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)